

Selbstvernetzende wäßrige Polyurethandispersionen

Die Erfindung betrifft selbstvernetzende wäßrige Polyurethandispersionen.

5 Wäßrige Polyurethandispersionen, die ohne Zusatz von Härtern wie multifunktionellen Isocyanaten (bei Raumtemperatur oder leicht erhöhter Temperatur) oder Aminoplastharzen (üblicherweise bei Temperaturen von über 100 °C) zu vernetzten Lackfilmen gehärtet werden, sind bereits aus der Literatur bekannt. In der EP-A 0 649 865 werden wäßrige Polyurethandispersionen beschrieben, die durch Pfropfung mit Acrylmonomeren, die
10 Ketongruppen enthalten, funktionalisiert sind, und die mit in der Dispersion gelösten Dihydraziden wie Adipinsäuredihydrazid ohne Zusatz von externen Härtern vernetzen. Diese Dispersionen sind jedoch bezüglich ihres Trocknungsverhaltens noch nicht befriedigend.

Es besteht die Aufgabe, ähnliche Polyurethan-Dispersionen bereitzustellen, die rascher
15 trocknen und bereits nach kurzer Zeit eine verbesserte chemische Beständigkeit aufweisen.

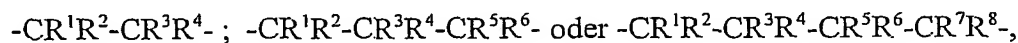
Die Aufgabe wird gelöst durch eine selbstvernetzende wäßrige Polyurethandispersion, enthaltend Polyurethanmoleküle mit lateral oder terminal gebundenen Carbonylgruppen.

20 Die Erfindung betrifft wäßrige Dispersionen von selbstvernetzenden Polyurethanen, enthaltend Bausteine abgeleitet von Polyisocyanaten A, Polyolen B mit einer zahlenmittleren molaren Masse M_n von mindestens 400 g/mol, gegebenenfalls niedermolekularen Polyolen C mit M_n unter 400 g/mol, Verbindungen D, die mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte
25 Gruppe aufweisen, niedermolekularen Polyolen E, die gegenüber Isocyanatgruppen keine weiteren reaktiven Gruppen tragen, Verbindungen F, die mindestens eine gegenüber Isocyanat reaktive Gruppe und mindestens eine Aldehyd- oder Keton-artige Carbonylgruppe enthalten, Verbindungen G, die gegenüber Isocyanaten monofunktionell sind oder aktiven Wasserstoff unterschiedlicher Reaktivität enthalten und von den Verbindungen E verschieden
30 sind, sowie gegebenenfalls Verbindungen H, die von B, C, D, E, F und G verschieden sind und mindestens zwei mit NCO-Gruppen reaktive Gruppen enthalten.

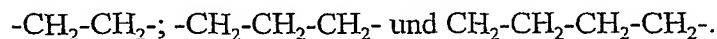
Die wäßrigen Dispersionen enthalten weiter ein Vernetzungsmittel **I** ausgewählt aus Diaminen **I1** und Dihydraziden **I2**.

5 Dabei sind die Carbonylgruppen in der Verbindung **F** eingebaut und im Polyurethan über eine zweiwertige Gruppe -X- an die Polymerkette gebunden, wobei die Gruppe -X- bevorzugt ausgewählt ist aus linearen oder verzweigten oder cyclischen Alkylengruppen oder Aralkylengruppen mit mindestens 2, bevorzugt 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, wobei die beiden Bindungsstellen nicht am selben C-Atom sein dürfen. Die gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppe, ausgewählt aus Hydroxyl-, Amin- und Mercaptangruppen, kann dabei an einem
10 aromatischen Kohlenstoffatom (z. B. eine phenolische Hydroxylgruppe) oder bevorzugt an einem aliphatischen Kohlenstoffatom gebunden sein.

Bevorzugt ist die Gruppe -X- ein 1,2-, ein 1,3- oder ein 1,4-Alkylenrest der Struktur



wobei die Reste R^1 bis R^8 untereinander verschieden oder gleich sein können, und auch derart miteinander verbunden sein können, daß eine cyclische Struktur entsteht, bevorzugt sind jedoch lineare Strukturen, beispielsweise Gruppen der Art



Bevorzugte Verbindungen **F** sind daher 1-(4-Hydroxyphenyl)-3-butanon und insbesondere 3-Acetyl-1-propanol, 2-Acetyl-1-äthanol, 4-Acetyl-1-butanol, 2,2-Dimethyl-3-hydroxypropionaldehyd und Dihydro-5-hydroxymethyl-2(3H)-furanon.

25 R^1 bis R^8 sind ausgewählt aus H-, -OH, Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, -O-Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen und Halogenen.

Als Vernetzungsmittel **I** wird der wäßrigen Dispersion des Polyurethans ein Diamin **I1**
30 und/oder ein Dihydrazid **I2** zugesetzt.

Die Erfindung betrifft weiter ein Verfahren zur Herstellung selbstvernetzender, in Wasser dispergierbarer Polyurethanharze, umfassend die Schritte

- Synthese eines Isocyanat-funktionellen Präpolymeren durch Umsetzung von Polyisocyanaten A mit Polyolen B mit einer zahlenmittleren molaren Masse M_n mittleren Molekulargewicht M_n von mindestens 400, gegebenenfalls niedermolekularen Polyolen C, Verbindungen F mit einer Carbonylgruppe und Verbindungen D, die mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe aufweisen, zu einem freie NCO-Gruppen enthaltenden Präpolymeren, das einen Staudinger-Index J_0 von mindestens 11 cm³/g, bevorzugt mindestens 13 cm³/g, und besonders bevorzugt mindestens 18 cm³/g aufweist,
- zumindest teilweise Neutralisation der zur Anionenbildung befähigten Gruppe der Verbindung D unter Bildung von anionischen Gruppen, Dispergierung dieses Präpolymeren in Wasser und
- Umsetzung des neutralisierten Präpolymeren mit mindestens einer der Komponenten ausgewählt aus niedermolekularen Polyolen E, die gegenüber Isocyanatgruppen keine weiteren reaktiven Gruppen tragen, wobei diese Verbindungen im Überschuß eingesetzt werden, Verbindungen G, die gegenüber Isocyanaten monofunktionell sind oder aktiven Wasserstoff unterschiedlicher Reaktivität enthalten und von den Verbindungen E verschieden sind, sowie gegebenenfalls Verbindungen H, die von B, C, D, E, F und G verschieden sind und mindestens zwei mit NCO-Gruppen reaktive Gruppen enthalten, und
- Zusatz eines Vernetzungsmittels I ausgewählt aus Diaminen I1 und Dihydraziden I2.

Die früher so bezeichnete "Grenzviskositätszahl", nach DIN 1342, Teil 2.4, "Staudinger-Index" J_0 genannt, ist der Grenzwert der Staudinger-Funktion J_v bei abnehmender Konzentration und Schubspannung, wobei J_v die auf die Massenkonzentration $\beta_B = m_B / V$ des gelösten Stoffes B (mit der Masse m_B des Stoffes im Volumen V der Lösung) bezogene relative Viskositätsänderung ist, also $J_v = (\eta_r - 1) / \beta_B$. Dabei bedeutet $\eta_r - 1$ die relative Viskositätsänderung, gemäß $\eta_r - 1 = (\eta - \eta_s) / \eta_s$. Die relative Viskosität η_r ist der Quotient

aus der Viskosität η der untersuchten Lösung und der Viskosität η_0 des reinen Lösungsmittels. (Die physikalische Bedeutung des Staudinger-Index ist die eines spezifischen hydrodynamischen Volumens des solvatisierten Polymerknäuels bei unendlicher Verdünnung und im Ruhezustand.) Die üblicherweise für J verwendete Einheit ist "cm³/g"; häufig auch "ml/g" oder "dl/g".

Die Erfindung betrifft weiter Lacke, die diese selbstvernetzenden wasserverdünnbaren Polyurethanharze als Bindemittel enthalten, wobei gegebenenfalls auch zusätzlich andere Bindemittel in Mischung mit diesen Polyurethanharzen eingesetzt werden können, und Beschichtungen, die mit diesen Lacken hergestellt werden.

Die Isocyanate A sind mindestens difunktionell und können ausgewählt werden aus aromatischen und aliphatischen linearen, cyclischen oder verzweigten Isocyanaten, insbesondere Diisocyanaten. Werden aromatische Isocyanate eingesetzt, so werden diese bevorzugt in Mischung mit den genannten aliphatischen Isocyanaten verwendet. Dabei ist der Anteil der aromatischen Isocyanate bevorzugt so zu wählen, daß die Anzahl der durch diese in die Mischung eingeführten Isocyanatgruppen zumindest 5 % geringer ist als die Anzahl der nach der ersten Stufe verbleibenden Isocyanatgruppen in dem erzeugten Präpolymer. Bevorzugt werden Diisocyanate, wobei bis zu 5 % von deren Masse durch trifunktionelle oder höherfunktionelle Isocyanate ersetzt werden kann.

Die Diisocyanate besitzen vorzugsweise die Formel $Q(NCO)_2$, wobei Q für einen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 40 C-Atomen, insbesondere 4 bis 20 C-Atomen steht und vorzugsweise einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen, einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen bedeutet. Beispiele derartiger bevorzugt einzusetzender Diisocyanate sind Tetramethyldiisocyanat, Hexamethyldiisocyanat, Dodecamethyldiisocyanat, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat (Isophorondiisocyanat, IPDI), 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylpropan-(2,2), 1,4-

Diisocyanatobenzol, 2,4- oder 2,6-Diisocyanatotoluol bzw. Gemische dieser Isomeren, 4,4'- oder 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, 4,4'-Diisocyanatodiphenylpropan-(2,2), p-Xylylen-diisocyanat und $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -Tetramethyl-m- oder p-Xylylendiisocyanat sowie aus diesen Verbindungen bestehende Gemische.

5 Neben diesen einfachen Polyisocyanaten sind auch solche geeignet, die Heteroatome in dem die Isocyanatgruppen verknüpfenden Rest enthalten. Beispiele hierfür sind Polyisocyanate, die Carbodiimidgruppen, Allophanatgruppen, Isocyanuratgruppen, Urethangruppen, acylierte Harnstoffgruppen oder Biuretgruppen aufweisen. Bezüglich weiterer geeigneter Polyisocyanate sei beispielsweise auf die DE-A 29 28 552 verwiesen.

10 Geeignet sind auch "Lackpolyisocyanate" auf Basis von Hexamethylendiisocyanat oder von 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-4-isocyanatomethyl-cyclohexan (IPDI) und/oder Bis(isocyanato-cyclohexyl)-methan, insbesondere solche, welche ausschließlich auf Hexamethylendiisocyanat basieren. Unter "Lackpolyisocyanaten" auf Basis dieser Diisocyanate sind die an sich bekannten Biuret-, Urethan-, Uretidion- und/oder Isocyanuratgruppen aufweisenden Derivate dieser Diisocyanate zu verstehen, die im Anschluß an ihre Herstellung bei Bedarf in bekannter Weise, vorzugsweise durch Destillation von überschüssigem Ausgangsdiisocyanat bis auf einen restlichen Massenanteil von weniger als 0,5 % befreit
15 worden sind. Zu den bevorzugten, erfindungsgemäß zu verwendenden aliphatischen Polyisocyanaten gehören den obengenannten Kriterien entsprechende, Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate auf Basis von Hexamethylendiisocyanat, wie sie beispielsweise nach den Verfahren der US-Patentschriften 3 124 605, 3 358 010, 3 903 126, 3 903 127 oder 3 976 622 erhalten werden können, und die aus Gemischen von N,N,N-Tris-(6-isocyanatohexyl)-biuret mit untergeordneten Mengen seiner höheren Homologen bestehen, sowie die den genannten Kriterien entsprechenden cyclischen Trimerisate von Hexamethylendiisocyanat, wie sie gemäß US-A 4 324 879 erhalten werden können, und die im wesentlichen auf N,N,N-Tris-(6-isocyanatohexyl)-isocyanurat im Gemisch mit untergeordneten Mengen an seinen höheren Homologen bestehen. Insbesondere bevorzugt
25 werden den genannten Kriterien entsprechende Gemische aus Uretidion- und/oder Isocyanuratgruppen aufweisenden Polyisocyanaten auf Basis von Hexamethylendiisocyanat,

wie sie durch katalytische Oligomerisierung von Hexamethylendiisocyanat unter Verwendung von Trialkylphosphanen entstehen. Besonders bevorzugt sind die zuletzt genannten Gemische einer Viskosität bei 23 °C von 50 bis 20 000 mPa·s und einer zwischen 2,0 und 5,0 liegenden NCO-Funktionalität.

5

10

15

20

Bei den erfindungsgemäß ebenfalls geeigneten, jedoch bevorzugt in Mischung mit den vorgenannten aliphatischen Polyisocyanaten einzusetzenden aromatischen Polyisocyanaten handelt es sich insbesondere um "Lackpolyisocyanate" auf Basis von 2,4-Diisocyanatotoluol oder dessen technischen Gemischen mit 2,6-Diisocyanatotoluol oder auf Basis von 4,4-Diisocyanatodiphenylmethan bzw. dessen Gemischen mit seinen Isomeren und/oder höheren Homologen. Derartige aromatische Lackpolyisocyanate sind beispielsweise die Urethangruppen aufweisenden Isocyanate wie sie durch Umsetzung von überschüssigen Mengen an 2,4-Diisocyanatotoluol mit mehrwertigen Alkoholen wie Trimethylolpropan und eventuell anschließender destillativer Entfernung des nicht umgesetzten Diisocyanat-Überschusses erhalten werden. Weitere aromatische Lackpolyisocyanate sind beispielsweise die Trimerisate der beispielhaft genannten monomeren Diisocyanate, d.h. die entsprechenden Isocyanato-isocyanurate, die eventuell im Anschluß an ihre Herstellung vorzugsweise destillativ von überschüssigen monomeren Diisocyanaten befreit worden sind. In den Mischungen von aromatischen und (cyclo-) aliphatischen Isocyanaten werden die Mengen dieser beiden Komponenten so gewählt, daß sichergestellt ist, daß die Isocyanatgruppen des Präpolymeren ausschließlich oder mindestens zu 90 % (cyclo-) aliphatisch gebunden sind.

25

Die Polyisocyanatkomponente A kann im übrigen aus beliebigen Gemischen der beispielhaft genannten Polyisocyanate bestehen.

30

Der Massenanteil an von den Polyisocyanaten A abgeleiteten Bausteinen in dem Polyurethanharz liegt in der Regel bei ca. 10 bis 50 %, vorzugsweise 20 bis 35 %, bezogen auf die Masse des Polyurethanharzes.

Die Polyole B besitzen vorzugsweise eine zahlenmittlere molare Masse M_n von 400 bis 5000 g/mol, insbesondere 800 bis 2000 g/mol. Ihre Hydroxylzahl beträgt im allgemeinen 30

bis 280 mg/g, vorzugsweise 40 bis 200 mg/g und insbesondere 50 bis 160 mg/g. Bevorzugt werden ausschließlich difunktionelle Polyole **B** eingesetzt; bis zu 5 % der Masse der Polyole **B** kann jedoch auch durch drei- oder höherwertige Polyole ersetzt werden.

5 Die Hydroxylzahl ist gemäß DIN 53 240 definiert als der Quotient derjenigen Masse m_{KOH} an Kaliumhydroxid, die genausoviel Hydroxylgruppen aufweist wie eine zu untersuchende Probe, und der Masse m_{B} dieser Probe (Masse des Feststoffes in der Probe bei Lösungen oder Dispersionen); ihre übliche Einheit ist "mg/g".

10 Beispiele für derartige Polyole, bei denen es sich um die aus der Polyurethanchemie bekannten Verbindungen handelt, sind Polyätherpolyole, Polyesterpolyole, Polycarbonatpolyole, Polyesteramidpolyole, Polyamidoamidpolyole, Epoxidharzpolyole und deren Umsetzungsprodukte mit CO_2 , Polyacrylatpolyole und dergleichen. Derartige Polyole, die auch in Mischung eingesetzt werden können, sind beispielsweise in den DE-
15 Offenlegungsschriften 20 20 905, 23 14 513 und 31 24 784 sowie in der EP-A 0 120 466 beschrieben. Es ist gleichfalls möglich, Ricinusöl als Polyolkomponente einzusetzen.

Von diesen Polyolen sind die Polyäther- und Polyesterpolyole bevorzugt, insbesondere solche, die nur endständige OH-Gruppen aufweisen und eine Funktionalität von kleiner als
20 3, vorzugsweise von 2,8 bis 2 und insbesondere von 2 besitzen.

Als Polyätherpolyole sind hier beispielsweise Polyoxyäthylenpolyole, Polyoxypropylenpolyole, Polyoxybutylenpolyole zu nennen und vorzugsweise Polytetrahydrofurane mit endständigen OH-Gruppen.

25 Die erfindungsgemäß besonders bevorzugten Polyesterpolyole sind die bekannten Polykondensate aus organischen Di- sowie gegebenenfalls Poly- (Tri-, Tetra-) Hydroxyverbindungen und Di- sowie gegebenenfalls Poly- (Tri-, Tetra-) Carbonsäuren oder Hydroxycarbonsäuren oder Lactonen. Anstelle der freien Polycarbonsäuren können auch die
30 entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechende Polycarbonsäureester von niederen Alkoholen zur Herstellung der Polyester verwendet werden. Beispiele für geeignete

Dirole sind Äthylenglykol, 1,2-Butandiol, Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Polyalkylenglykole, wie Polyäthylenglykol, weiterhin 1,2- und 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol oder Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester. Als gegebenenfalls mit einzusetzende Polyole mit drei oder mehr Hydroxylgruppen im Molekül sind hier beispielsweise Trimethylolpropan, Trimethyloläthan, Glycerin, Erythrit, Pentaerythrit, Ditrिमethylolpropan, Dipentaerythrit, Trimethylolbenzol oder Trishydroxyäthylisocyanurat zu nennen.

Als Dicarbonsäuren geeignet sind aromatische und cycloaliphatische Dicarbonsäuren, lineare und verzweigte Alkyl- und Alkenyl-Dicarbonsäuren sowie Dimerfettsäuren. Es kommen beispielsweise in Frage: Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Cyclohexandicarbonsäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Glutarsäure, "Chlorendic"-Säure, Tetrachlorphthalsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Malonsäure, Korksäure, 2-Methylbernsteinsäure, 3,3-Diäthylglutarsäure, 2,2-Dimethylbernsteinsäure, Octenylbernsteinsäure und Dodecenybernsteinsäure. Anhydride dieser Säuren sind ebenfalls brauchbar, soweit sie existieren. Die Anhydride werden hier durch den Ausdruck "Säure" mit umfaßt. Es können auch untergeordnete Mengen (Stoffmengenanteil bis zu 10 %, bezogen auf die Stoffmenge aller Säuren) von Monocarbonsäuren, wie Benzoesäure und Hexancarbonsäure verwendet werden. Gesättigte aliphatische oder aromatische Säuren sind bevorzugt, wie Adipinsäure oder Isophthalsäure. Als gegebenenfalls in kleineren Mengen mitzuverwendende Polycarbonsäuren seien hier Trimellithsäure, Trimesinsäure, Pyromellithsäure sowie Polyanhydride, wie in der DE-A 28 11 913 beschrieben, oder Mischungen zweier oder mehrerer solcher Verbindungen genannt.

Die Hydroxycarbonsäuren, die als Reaktionsteilnehmer bei der Herstellung eines Polyesterpolyols mit endständigen Hydroxylgruppen verwendet werden können, sind beispielsweise Hydroxycapronsäure, Hydroxybuttersäure, Hydroxydecansäure, Hydroxystearinsäure. Brauchbare Lactone, die bei der Synthese der Polyesterpolyole eingesetzt werden können, sind unter anderen Caprolacton, Butyrolacton und Valerolacton.

Der Massenanteil an von der Komponente **B** abgeleiteten Bausteinen in dem Polyurethanharz liegt üblicherweise zwischen 15 und 80 %, vorzugsweise zwischen 40 und 60 %, bezogen auf die Masse des Polyurethanharzes.

Die gegebenenfalls zum Aufbau der Polyurethanharze eingesetzten niedermolekularen Polyole **C** bewirken in der Regel eine Versteifung der Polymerkette. Sie besitzen im allgemeinen eine molare Masse von etwa 60 bis 400 g/mol, vorzugsweise 60 bis 200 g/mol und Hydroxylzahlen von 200 mg/g bis 1500 mg/g. Sie können aliphatische, alicyclische oder aromatische Gruppen enthalten. Ihr Massenanteil, soweit sie eingesetzt werden, liegt im allgemeinen bei 0,5 % bis 20 %, vorzugsweise 1 % bis 10 %, bezogen auf die Masse der Hydroxylgruppen enthaltenden Komponenten **B** bis **D**. Geeignet sind beispielsweise die niedermolekularen Polyole mit bis zu etwa 20 Kohlenstoffatomen je Molekül, z.B. Äthylenglykol, Diäthylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,2- und 1,3-Butylenglykol, 1,2- und 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, 1,6-Hexandiol, Bisphenol A (2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan), hydriertes Bisphenol A (2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)propan) sowie deren Mischungen, sowie als Triole Trimethyloläthan und -propan. Bevorzugt werden ausschließlich oder zumindest überwiegend (in der Regel mehr als 90 % der Masse, bevorzugt mehr als 95 %) Diole eingesetzt.

Werden bei den Verbindungen **A**, **B**, und/oder **C** trifunktionelle oder höherfunktionelle Verbindungen eingesetzt, so ist darauf zu achten, daß beim Aufbau des Präpolymers keine Vergelung eintritt. Dies kann beispielsweise dadurch verhindert werden, daß monofunktionelle Verbindungen gemeinsam mit den tri- oder höherfunktionellen Verbindungen eingesetzt werden, wobei die Menge der monofunktionellen Verbindungen dann vorzugsweise so zu wählen ist, daß die mittlere Funktionalität der betreffenden Komponente 2,3, bevorzugt 2,2, und insbesondere 2,1 nicht übersteigt.

Die anionogenen Verbindungen **D** enthalten mindestens eine, bevorzugt mindestens zwei mit Isocyanaten reaktive Gruppen wie Hydroxyl-, Amino- und Mercaptan-Gruppen und mindestens eine Säuregruppe, die bei zumindest teilweiser Neutralisation in wäßriger Lösung oder Dispersion Anionen bildet. Solche Verbindungen sind beispielsweise in den US-

Patentschriften 3 412 054 und 3 640 924 sowie in den DE-Offenlegungsschriften 26 24 442 und 27 44 544 beschrieben, auf die hier Bezug genommen wird. Insbesondere kommen hierfür solche Polyole, vorzugsweise Diole, in Frage, die wenigstens eine Carboxyl-Gruppe, im allgemeinen 1 bis 3 Carboxyl-Gruppen je Molekül enthalten. Als zur Anionenbildung befähigte Gruppen sind auch Sulfonsäuregruppen oder Phosphonsäuregruppen geeignet. Beispiele für Verbindungen **D** sind insbesondere Dihydroxycarbonsäuren, wie α,α -Dialkylolalkansäuren, insbesondere α,α -Dimethylolalkansäuren wie 2,2-Dimethylol-essigsäure, 2,2-Dimethylolpropionsäure, 2,2-Dimethylolbuttersäure, 2,2-Dimethylolpentansäure und die isomeren Weinsäuren, weiterhin Polyhydroxysäuren, wie Glukonsäure. Besonders bevorzugt ist dabei 2,2-Dimethylolpropionsäure. Aminogruppenhaltige Verbindungen **D** sind beispielsweise 2,5-Diaminovaleriansäure (Ornithin) und 2,4-Diaminotoluolsulfonsäure-(5). Es können auch Gemische der genannten Verbindungen **D** zum Einsatz kommen. Der Massenanteil der von der Komponente **D** abgeleiteten Bausteine in dem Polyurethanharz liegt im allgemeinen bei 2 bis 20, vorzugsweise bei 4 bis 10 %, bezogen auf die Masse des Polyurethanharzes.

Die Verbindungen **E** befinden sich überwiegend, vorzugsweise zu 70 bis 90 %, jeweils an den Kettenenden der Moleküle und schließen diese ab (Kettenstopper). Geeignete Polyole besitzen mindestens drei, vorzugsweise 3 oder 4 Hydroxylgruppen im Molekül. Genannt seien hier beispielsweise Glycerin, Hexantriol, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Diglycerin, Trimethyloläthan und Trimethylolpropan, wobei letzteres bevorzugt ist. Als Kettenstopper wird die Komponente **E** im Überschuß eingesetzt, also in einer solchen Menge, daß die Anzahl der Hydroxylgruppen in der eingesetzten Menge der Komponente **E** die der noch vorhandenen Isocyanatgruppen im Präpolymeren **ABCD** übersteigt. Der Massenanteil an von der Komponente **E** abgeleiteten Bausteine im Polyurethanharz liegt üblicherweise zwischen 2 % und 15 %, vorzugsweise 5 % bis 15 %, bezogen auf die Masse des Polyurethanharzes. Gegebenenfalls finden sich die von der Komponente **E** abgeleiteten Bausteine in Mischung mit den Bausteinen abgeleitet von **G** und/oder **H** im Polyurethanharz.

Die Verbindungen **G** sind monofunktionelle, mit NCO-Gruppen reaktive Verbindungen, wie Monoamine, insbesondere mono-sekundäre Amine, oder Monoalkohole. Genannt seien hier

beispielsweise: Methylamin, Äthylamin, n-Propylamin, n-Butylamin, n-Octylamin, Laurylamin, Stearylamin, Isononyloxypropylamin, Dimethylamin, Diäthylamin, Di-n- und Diisopropylamin, Di-n-butylamin, N-Methylaminopropylamin, Diäthyl- und Dimethylaminopropylamin, Morpholin, Piperidin, bzw. geeignet substituierte Derivate davon, Amidoamine aus diprimären Aminen und Monocarbonsäuren, sowie Monoketimine von diprimären Aminen, und primär/tertiäre Amine, wie N,N-Dimethylaminopropylamin.

Vorzugsweise kommen für **G** auch Verbindungen in Betracht, die aktiven Wasserstoff mit gegenüber NCO-Gruppen unterschiedlicher Reaktivität enthalten, insbesondere Verbindungen, die neben einer primären Aminogruppe auch sekundäre Aminogruppen, oder neben einer OH-Gruppe auch COOH-Gruppen oder neben einer Aminogruppe (primär oder sekundär) auch OH-Gruppen aufweisen, wobei die letzteren besonders bevorzugt sind. Beispiele hierfür sind: primäre/sekundäre Amine, wie 3-Amino-1-methylaminopropan, 3-Amino-1-äthylaminopropan, 3-Amino-1-cyclohexylaminopropan, 3-Amino-1-methylaminobutan; Mono-Hydroxycarbonsäuren, wie Hydroxyessigsäure, Milchsäure oder Äpfelsäure, weiterhin Alkanolamine wie N-Aminoäthyläthanolamin, Äthanolamin, 3-Aminopropanol, Neopentanolamin und besonders bevorzugt Diäthanolamin. Gegebenenfalls können auch solche Verbindungen **G** eingesetzt werden, die außer den gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen noch olefinische Doppelbindungen enthalten. Die so erhaltenen Polyurethane können nach dem Aufbringen auf ein Substrat durch Einwirkung von energiereicher Strahlung wie UV-Strahlen oder Elektronenstrahlen vernetzt werden.

Auf diese Weise können, ebenso wie bei der Verwendung der Verbindungen **E**, zusätzliche funktionelle Gruppen in das polymere Endprodukt eingebracht und dieses damit reaktionsfähiger gegenüber Härtern gemacht werden, falls dies gewünscht ist. Der Massenanteil an von der Komponente **G** abgeleiteten Bausteine in dem Polyurethanharz liegt üblicherweise zwischen 2 % und 20 %, vorzugsweise 3 % und 10 %, bezogen auf die Masse des Polyurethanharzes.

Die Verbindungen **H** sind die sogenannten Kettenverlängerer. Als solche kommen die hierfür bekannten, mit NCO-Gruppen reaktiven und vorzugsweise difunktionellen Verbindungen in

Frage, die nicht identisch mit **B**, **C**, **D**, **E**, **F** und **G** sind und zumeist zahlenmittlere molare Massen bis zu 400 g/mol aufweisen. Genannt seien hier beispielsweise Wasser, Diamine wie Äthylendiamin, 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, Hexamethylendiamin, wobei die Amine auch Substituenten, wie OH-Gruppen, tragen können. Solche Polyamine sind
5 beispielsweise in der DE-Offenlegungsschrift 36 44 371 beschrieben. Der Massenanteil an von der Komponente **H** abgeleiteten Bausteine in dem Polyurethanharz liegt üblicherweise zwischen 1 % und 10 %, vorzugsweise 2 % und 5 %, bezogen auf die Masse des Polyurethanharzes.

10 Als Vernetzungsmittel **I** kommen Diamine **I1** in Betracht, die während des physikalischen Trocknens mit den Carbonylgruppen in dem Polyurethanharz unter Bildung von Schiff'schen Basen reagieren. Ebenfalls geeignet sind Dihydrazide **I2** von Dicarbonsäuren, insbesondere von aliphatischen Dicarbonsäuren mit bevorzugt 2 bis 40 Kohlenstoffatomen wie Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure oder von dimeren Fettsäuren.

15 Die Herstellung des erfindungsgemäßen Polyurethanharzes erfolgt bevorzugt in der Weise, daß man aus den Polyisocyanaten **A**, den Polyolen gemäß **B**, den Verbindungen **F** und gegebenenfalls den niedermolekularen Polyolen **C** sowie den Verbindungen **D** zunächst ein Polyurethan-Präpolymere herstellt, das im Mittel mindestens 1,7, vorzugsweise 2 bis 2,5
20 freie Isocyanatgruppen pro Molekül enthält, dieses Präpolymere dann mit den Verbindungen **E** und/oder **G** gegebenenfalls in Abmischung mit geringen Mengen an Verbindungen **H**, in einem nicht-wäßrigen System umsetzt, wobei die Komponente **E** im stöchiometrischen Überschuß (Anzahl der Hydroxylgruppen in **E** ist größer als die Anzahl der Isocyanatgruppen in dem im ersten Schritt hergestellten Präpolymer) eingesetzt wird, und das vollständig
25 ausreagierte Polyurethanharz vorzugsweise abschließend neutralisiert und ins wäßrige System überführt. Gegebenenfalls kann auch die Umsetzung mit **G** nach der Überführung ins wäßrige System erfolgen. Das Präpolymer soll dabei bereits hochmolekular sein, bevorzugt weist es einen Staudinger-Index J_0 von mindestens 11 cm³/g, bevorzugt mindestens 13 cm³/g und besonders bevorzugt mindestens 18 cm³/g auf.

Die Herstellung des Polyurethan-Präpolymeren im ersten Schritt erfolgt dabei nach den bekannten Verfahren. Hierbei wird das multifunktionelle Isocyanat **A** gegenüber den Polyolen **B** bis **D** im Überschuß eingesetzt, so daß ein Produkt mit freien Isocyanatgruppen resultiert. Diese Isocyanatgruppen sind end- und/oder seitenständig, vorzugsweise endständig. Zweckmäßigerweise ist dabei die Menge an Polyisocyanat **A** so groß, daß das Verhältnis der Anzahl von Isocyanatgruppen in der eingesetzten Menge der Komponente **A** zur Gesamtzahl der OH-Gruppen in den eingesetzten Polyolen **B** bis **D** 1,05 bis 1,4, vorzugsweise 1,1 bis 1,3 beträgt.

Die Umsetzung zur Herstellung des Präpolymeren wird normalerweise bei Temperaturen von 55 °C bis 95 °C, vorzugsweise 60 °C bis 75 °C, je nach Reaktivität des eingesetzten Isocyanats, durchgeführt, in der Regel ohne Anwesenheit eines Katalysators, jedoch vorzugsweise in Gegenwart von gegenüber Isocyanaten inaktiven Lösungsmitteln. Hierfür kommen insbesondere solche Lösungsmittel in Betracht, die mit Wasser verträglich sind, wie die weiter unten genannten Äther, Ketone und Ester sowie N-Methylpyrrolidon. Der Massenanteil dieses Lösungsmittels überschreitet zweckmäßigerweise nicht 30 %, und liegt vorzugsweise im Bereich von 5 % bis 20 %, jeweils bezogen auf die Summe aus den Massen des Polyurethanharzes und des Lösungsmittels. Zweckmäßigerweise wird dabei das Polyisocyanat der Lösung der übrigen Komponenten zugegeben. Es besteht jedoch ebenfalls die Möglichkeit, zunächst das Polyisocyanat **A** zu dem Polyol **B**, den Verbindungen **F** und gegebenenfalls **C** zuzugeben und das so erzeugte Präpolymer **ABFC** mit der Komponente **D**, die in einem gegenüber Isocyanaten inaktiven Lösungsmittel, vorzugsweise N-Methylpyrrolidon oder Ketone, gelöst ist, zu dem Präpolymer **ABFCD** umzusetzen.

Das Präpolymere **ABFCD** bzw. dessen Lösung wird dann mit Verbindungen gemäß **E** und/oder **G**, gegebenenfalls in Abmischung mit **H**, umgesetzt, wobei die Temperatur zweckmäßigerweise im Bereich von 50 °C bis 160 °C, vorzugsweise zwischen 70 °C und 140 °C liegt, bis der NCO-Gehalt in der Reaktionsmischung praktisch auf Null abgesunken ist. Falls die Verbindung **E** eingesetzt wird, so wird diese im Überschuß (Anzahl der Hydroxylgruppen in **E** übersteigt die Anzahl der Isocyanatgruppen im Präpolymer **ABFCD**) zugegeben. Die Menge an **E** liegt dabei zweckmäßigerweise so, daß das Verhältnis der Anzahl von NCO-Gruppen im Präpolymeren **ABFCD** bzw. des vorher gegebenenfalls schon

mit Verbindungen gemäß **G** und/oder **H** umgesetzten Präpolymeren **ABFCD(G/H)** zur Anzahl der reaktiven Gruppen von **E** 1:1,05 bis 1:5, vorzugsweise 1:1 bis 1:3 beträgt. Die Masse an **G** und/oder **H** kann dabei 0 % bis 90 %, vorzugsweise 2 % bis 20 %, bezogen auf die Masse von **E** betragen.

5

Ein Teil der in dem so hergestellten Polyurethan gebundenen (nicht neutralisierten) Säuregruppen, vorzugsweise 5 % bis 30 %, kann gegebenenfalls mit difunktionellen mit Säuregruppen reaktiven Verbindungen, wie Diepoxiden, umgesetzt werden.

10

Zur Neutralisation des resultierenden, vorzugsweise COOH-Gruppen enthaltenden Polyurethans sind insbesondere tertiäre Amine geeignet, z.B. Trialkylamine mit 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 6 C-Atomen in jedem Alkylrest. Beispiele hierfür sind Trimethylamin, Triäthylamin, Methyldiäthylamin, Tripropylamin. Die Alkylreste können beispielsweise auch Hydroxylgruppen tragen, wie bei den Dialkylmonoalkanol-, Alkyldialkanol- und Trialkanolaminen. Ein Beispiel hierfür ist Dimethyläthanolamin, das bevorzugt als Neutralisationsmittel dient.

15

20

Wird die Kettenverlängerung in organischer Phase durchgeführt, oder werden Neutralisation und Kettenverlängerung zusammen mit der Dispergierung in einem Schritt durchgeführt, so sind als Neutralisationsmittel gegebenenfalls auch anorganische Basen, wie Ammoniak oder Natrium- bzw. Kaliumhydroxid einsetzbar.

25

Das Neutralisationsmittel wird zumeist in solchen Mengen eingesetzt, daß das Verhältnis der Stoffmenge von Amingruppen bzw. in wäßriger Lösung gebildeten Hydroxylionen zur Stoffmenge der Säuregruppen des Präpolymeren ca. 0,3:1 bis 1,3:1, vorzugsweise ca. 0,5:1 bis 1:1 beträgt.

30

Die Neutralisation, die in der Regel zwischen Raumtemperatur und 110 °C erfolgt, kann in beliebiger Weise durchgeführt werden, z.B. so, daß das wasserhaltige Neutralisationsmittel dem Polyurethanharz zugegeben wird oder umgekehrt. Es ist aber auch möglich, daß man zuerst das Neutralisationsmittel dem Polyurethanharz zufügt und danach erst das Wasser. Im

allgemeinen erhält man so einen Festkörper-Massenanteil in der Dispersion von 20 % bis 70 %, bevorzugt 30 % bis 50 %.

Das erfindungsgemäße Polyurethanharz eignet sich als Alleinbindemittel oder auch in
5 Mischung mit anderen Bindemitteln wie den üblichen nicht selbstvernetzenden Polyurethanharzen oder anderen wäßrigen physikalisch trocknenden oder durch Zusatz von bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur wirksamen Härtern vernetzten Bindemitteln zur Formulierung von wäßrigen Beschichtungsmitteln. Der Massenanteil an dem erfindungsgemäßen Polyurethanharz in dem wäßrigen Beschichtungsmittel beträgt im
10 allgemeinen 5 % bis 40 %, vorzugsweise 15 % bis 30 %, bezogen auf die Masse des gesamten Beschichtungsmittels.

Es ist ebenfalls möglich, bei Verwendung des erfindungsgemäßen Polyurethanharzes als Alleinbindemittel Härter wie multifunktionelle Isocyanate (Härtung bei Raumtemperatur oder
15 leicht erhöhter Temperatur) zuzugeben, um die Härtungsgeschwindigkeit zu erhöhen. Auch die Formulierung als wärmehärtendes Ein-Komponenten-Bindemittel mit Aminharzen oder blockierten Isocyanaten als Härter ist möglich und vorteilhaft.

Zur Formulierung von wäßrigen Beschichtungsmitteln werden der wäßrigen Dispersion des
20 Polyurethanharzes die üblichen Hilfs- und Zusatzmittel der Lacktechnologie einverleibt. Hierzu gehören zum Beispiel Entschäumungsmittel, Verlaufshilfsmittel, Pigmente und Dispergierhilfsmittel für die Pigmentverteilung.

Die so erhaltenen erfindungsgemäßen Überzugsmittel eignen sich für praktisch alle
25 Einsatzgebiete, in denen heute lösungsmittelhaltige, lösungsmittelfreie oder andersartige wäßrige Anstrich- und Beschichtungssysteme mit einem erhöhten Eigenschaftsprofil Verwendung finden, wobei die zu beschichtenden Substrate zum Beispiel aus Metall, mineralischen Baustoffen, wie Kalk, Zement oder Gips, Faser-Zement-Baustoffe, Beton, Holz oder Holzwerkstoffen, Papier, Asphalt, Bitumen, Kunststoffen diverser Art, Textilien oder Leder
30 bestehen können. Bei den metallenen Substraten handelt es sich in allen Fällen bevorzugt um Automobile.

In den nachfolgenden Beispielen wird die Erfindung erläutert. Darin bedeuten ebenso wie im vorhergehenden Text alle Angaben mit der Einheit “%” Massenanteile (Quotient der Masse des betreffenden Stoffes und der Masse der Mischung in cg/g), soweit nicht anders angegeben. Konzentrationsangaben in “%” sind Massenanteile des gelösten Stoffes in der Lösung (Masse des gelösten Stoffes, dividiert durch die Masse der Lösung in cg/g).

Beispiel 1: Polyesterdiol

In einem 4 L-Dreihalskolben mit Füllkörperkolonne wurden 322 g Dimerfettsäure (@Pripol 1009), 1199 g 1,6-Hexandiol, 740,4 g Adipinsäure, 446,3 g Isophthalsäure und 91,5 g Trimethylolpropan vorgelegt und auf 100 °C erwärmt. Dabei schmolzen die Reaktanden auf. Bei dieser Temperatur wurde 0,5 g Dibutylzinnoxid zugegeben, die Mischung wurde weiter erhitzt, bis bei ca. 150 °C eine Destillation einsetzte. Es wurde bei steigender Temperatur bis 220 °C so lange weiterdestilliert, bis die Säurezahl des Harzes unter 10 mg/g lag. Dann wurde der Druck im Reaktionsgefäß auf ca. 100 hPa (ca. 100 mbar) vermindert und so lange gehalten, bis die Säurezahl unter 2 mg/g lag. Man erhielt ein viskoses Harz mit einer Hydroxylzahl von ca. 113 mg/g und einem Staudinger-Index (gemessen in Chloroform) von ca. 9,6 cm³/g.

Beispiel 2: Polycarbonatdiol

In einen 2 L-Dreihalskolben mit Füllkörperkolonne wurden 493 g Diäthylenglykol und 1084 g 1,6-Hexandiol vorgelegt und unter Stickstoffatmosphäre auf 150 °C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurden unter Schutzgas 1,3 g Tetraisopropyltitanat zugegeben und dann die Mischung weiter auf 200 °C erwärmt. Bei konstanter Temperatur wurden 1091 g Dimethylcarbonat submers zudosiert. Dabei wurde die Zugabegeschwindigkeit so geregelt, daß die Kolonnenkopftemperatur 62,5 °C nicht überstieg. Nach Beendigung der Zugabe wurde noch eine Stunde weiter bei 200 °C gehalten. Dann wurde die Guttemperatur auf 180 °C gesenkt und eine weitere Stunde unter reduziertem Druck von ca. 100 hPa (ca. 100 mbar) gehalten. Man erhielt ein viskoses Harz mit einer Hydroxylzahl von 170 mg/g.

Beispiel 3: selbstvernetzende Polyesterurethandispersion

In einem 2 L-Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Dosiereinrichtung wurden 192,6 g des Polyesterdiols aus Beispiel 1, 30,7 g Dimethylolpropionsäure und 37,7 g 3-Acetyl-1-propanol vorgelegt und bei 120 °C homogen gemischt. In diese homogene Mischung wurden 51,6 g Toluylendiisocyanat so zudosiert, daß die Guttemperatur nie 124 °C überstieg. Nach Dosierende wurde so lange bei 115 bis 120 °C weitergerührt, bis der Massenanteil an freien Isocyanatgruppen unter 0,04 % lag. Dann wurden 63,4 g Isophorondiisocyanat zugegeben und weiter so lange bei 115 bis 120 °C gehalten, bis der Massenanteil an freien Isocyanatgruppen wiederum unter 0,04 % gesunken war. Nach Abkühlen des Harzes auf 95 °C wurde eine Lösung von 11,7 g Ammoniakwasser (25 %ig in wäßriger Lösung) in 480 g vollentionisiertem Wasser mit einer Temperatur von 70 bis 80 °C innerhalb von dreißig Minuten zudosiert und dabei das Harz dispergiert. Nach einer Nachrührphase von einer Stunde bei 80 °C wurden 26 g Adipinsäuredihydrazid zugegeben und ebenfalls 30 Minuten eingerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur und einer Filtration über ein 25 µm-Vliesfilter erhielt man eine feinteilige Dispersion (Teilchengröße ca. 35 nm) mit einem Festkörper-Massenanteil von 42 %, einer Säurezahl von ca. 15 mg/g, einer Aminzahl von ca. 8,5 mg/g, einer dynamischen Viskosität von ca. 360 mPa·s und einem pH-Wert von 7,4, gemessen an einer Dispersion mit einem Festkörper-Massenanteil von 10 %.

Beispiel 4: selbstvernetzende hochmolekulare Polyesterurethandispersion

In einem 2 L-Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Dosiereinrichtung wurden 192,6 g des Polyesterdiols aus Beispiel 1, 30,7 g Dimethylolpropionsäure und 37,7 g 3-Acetyl-1-propanol vorgelegt und bei 120 °C homogen gemischt. In diese homogene Mischung wurden 51,6 g Toluylendiisocyanat so zudosiert, daß die Guttemperatur nie 124 °C überstieg. Nach Dosierende wurde so lange bei 115 bis 120 °C weitergerührt, bis der Massenanteil an freien Isocyanatgruppen unter 0,04 % lag. Dann wurden 78,4 g Isophorondiisocyanat zugegeben und weiter so lange bei 115 bis 120 °C gehalten, bis der Massenanteil an freien Isocyanatgruppen wiederum bei 0,6 % lag. Nach Abkühlen des Harzes auf 95 °C wurden 17,4 g Triäthylamin zugegeben und die Mischung fünfzehn Minuten verrührt. Mit 727 g vollentionisiertem Wasser mit einer Temperatur von 70 bis 80 °C wurde das Harz innerhalb von ca. zehn Minuten dispergiert. Nach einer Nachrührphase von weiteren zehn Minuten bei

70 bis 80 °C wurde innerhalb von zehn Minuten eine Lösung von 1,57 g Äthylendiamin in 23,2 g vollentionisiertem Wasser zudosiert und verrührt. Nach einer Nachrührphase von einer Stunde wurden 26 g Adipinsäuredihydrazid zugegeben und ebenfalls 30 Minuten eingerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur und einer Filtration über ein 25 µm-Vliesfilter erhielt man eine feinteilige Dispersion (Teilchengröße ca. 24 nm) mit einem Festkörper-Massenanteil von 34 %, einer Säurezahl von ca. 12,5 mg/g, einer Aminzahl von ca. 10,3 mg/g, einer dynamischen Viskosität von ca. 93 mPa·s und einem pH-Wert von 7,9, gemessen an einer Dispersion mit einem Festkörper-Massenanteil von 10 %.

Beispiel 5: selbstvernetzende Polycarbonaturethandispersion

In einem 2 L-Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Dosiereinrichtung wurden 184,5 g des Polycarbonatdiols aus Beispiel 2, 14,3 g Dimethylolpropionsäure, 4 g Trimethylolpropan und 33,6 g 3-Acetyl-1-propanol vorgelegt und bei 120 °C homogen gemischt. In diese homogene Mischung wurde 95,3 g Hexamethyldiisocyanat so zudosiert, daß die Guttemperatur nie 124 °C überstieg. Nach Dosierende wurde so lange bei 115 bis 120 °C weitergerührt, bis der Massenanteil an freien Isocyanatgruppen unter 0,04 % lag. Nach Abkühlen des Harzes auf 95 °C wurden 5,7 g Dimethyläthanolamin zugegeben und zwanzig Minuten eingerührt. Mit 280 g vollentionisiertem Wasser mit einer Temperatur von 70 bis 80 °C wurde das Harz innerhalb 30 bis 45 Minuten dispergiert. Nach einer Nachrührphase von zwanzig Minuten bei 70 bis 80 °C wurden 23,2 g Adipinsäuredihydrazid zugegeben und ebenfalls 30 Minuten eingerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur und Filtration über ein 25 µm-Vliesfilter erhielt man eine feinteilige Dispersion (Teilchengröße ca. 66 nm) mit einem Festkörper-Massenanteil von 41 %, einer Säurezahl von ca. 7,4 mg/g, einer Aminzahl von ca. 6,4 mg/g, einer dynamischen Viskosität von ca. 840 mPa·s und einem pH-Wert von 7,8, gemessen an einer Dispersion mit einem Festkörper-Massenanteil von 10 %.

Beispiel 6: selbstvernetzende ölbasierende Polyurethandispersion

In einem 1 L-Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Dosiereinrichtung wurden 90 g Rizinusöl, 18,2 g Dimethylolpropionsäure, 22,3 g 3-Acetyl-1-propanol und 13,4 g N-Methylpyrrolidon vorgelegt und bei 120 °C homogen gemischt. In diese homogene Mischung wurde 30,5 g Toluylendiisocyanat so zudosiert, daß die Guttemperatur nie 124 °C überstieg.

Nach Dosierende wurde so lange bei 115 bis 120 °C weitergerührt, bis der Massenanteil an freien Isocyanatgruppen unter 0,04 % lag. Dann wurden 37,5 g Isophorondiisocyanat zugegeben und weiter so lange bei 115 bis 120 °C gehalten, bis der Massenanteil an freien Isocyanatgruppen wiederum bei 0,6 % lag. Nach Abkühlen des Harzes auf 95 °C wurde eine Lösung von 6,9 g Ammoniakwasser (25 %ig in wäßriger Lösung) in 292 g vollentionisiertem Wasser mit einer Temperatur von 70 bis 80 °C innerhalb 30 bis 45 Minuten zudosiert und dabei das Harz dispergiert. Nach einer Nachrührphase von dreißig Minuten bei 70 bis 80 °C wurden 15,4 g Adipinsäuredihydrazid zugegeben und ebenfalls dreißig Minuten eingerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur und einer Filtration über ein 25 µm-Vliesfilter erhielt man eine feinteilige Dispersion (Teilchengröße ca. 124 nm) mit einem Festkörper-Massenanteil von 33,5 %, einer Säurezahl von ca. 15,2 mg/g, einer Aminzahl von ca. 8,4 mg/g, einer dynamischen Viskosität von ca. 6500 mPa·s und einem pH-Wert von 7,0, gemessen an einer Dispersion mit einem Festkörper-Massenanteil von 10 %.

Zum Vergleich wurde eine Polyesterurethandispersion hergestellt, die mit Ketongruppenhaltigen Acrylmonomeren gepfropft war und ebenfalls Adipinsäuredihydrazid als Vernetzungsmittel enthielt:

Beispiel 7 (Vergleich)

232,0 g eines Polyesters, hergestellt aus Hexandiol-1,6, Isophthalsäure und Adipinsäure, mit einer Hydroxyl-Zahl von 88 mg/g und einer Säurezahl unter 2 mg/g wurden mit 23,0 g Dimethylolpropionsäure, 10,9 g Hexandiol-1,6 und 82,8 g N-Methylpyrrolidon-2 auf 90 °C erwärmt. Anschließend wurden über einen Zeitraum von 25 bis 30 Minuten unter Rühren 73,9 g Isophorondiisocyanat zudosiert. Nach weiteren sechzig Minuten wurden bei einer Temperatur von 90 °C 80,0 g Methylmethacrylat und 0,2 g 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol rasch zugegeben und die Mischung wurde homogenisiert. Danach wurden 41,3 g Isophorondiisocyanat über einen Zeitraum von zehn Minuten zudosiert, die Mischung wurde so lange bei 90 °C gerührt, bis der Massenanteil an freien Isocyanatgruppen 1,11 %, bezogen auf die Masse der Reaktionsmischung betrug. In die so erhaltene Präpolymer-Lösung wurden 18,9 g 2-Hydroxyäthylmethacrylat gegeben. Es wurde weiter umgesetzt, bis keine freien Isocyanatgruppen mehr nachweisbar waren. Nach Zugabe von weiteren 37,3 g Methyl-

methacrylat, 16,0 g Diacetonacrylamid und 11,4 g Dimethyläthanolamin wurden 658,0 g Wasser mit einer Temperatur von 70 °C zu der Präpolymer-Lösung unter intensivem Rühren gegeben. Anschließend wurden bei einer Temperatur von 80 °C 0,7 g tert.-Butylhydroperoxid (als 80 %ige Lösung) rasch zugetropft. Nach weiteren dreißig Minuten wurde eine Lösung von 1,3 g Ascorbinsäure und 130,0 g Wasser über einen Zeitraum von neunzig Minuten zudosiert.

Die resultierende Polyurethan-Acryl-Hybrid-Dispersion wurde auf Raumtemperatur (23 °C) abgekühlt und durch ein 5 µm-Filtergewebe filtriert. Anschließend wurden 8,2 g Adipinsäuredihydrazid, gelöst in 100 g Wasser, unter Rühren zugegeben. Die Dispersion besaß einen Festkörper-Massenanteil von 36 % und einen pH-Wert von 7,5.

Tabelle 1: Vergleich der anwendungstechnischen Eigenschaften

	Dispersion aus Beispiel 6	Dispersion aus Beispiel 7 (Vergleich)
Festkörper-Massenanteil :	ca. 34 %	ca. 36 %
Prüfung auf Glas, 150 µm Naßfilm		
Staubfreizeit *	20 min	30 min
Klebfreizeit +	60 min	55 min
Film	i. O.	i. O.
Pendelhärte n. DIN EN ISO 1522		
n. 24 Stunden / RT	70 s	50 s
n. 1 Woche /RT	125 s	90 s
Beständigkeiten auf Glas n.96 h / RT		
Aceton	15 s	15 s
Äthanol	65 s	20 s
VE-Wasser	6 Stunden	10 min

* Staubfreizeit: Bestimmung als die Zeit nach Applikation des Lacks, ab der beim Überstreichen der Lackoberfläche mit einer trockenen sauberen Fingerkuppe ohne Andruck keine Spur mehr zurückbleibt

5 +Klebfreizeit (Holzlacke): Bestimmung als die Zeit nach Applikation des Lacks, ab der beim leichten Andruck auf die Lackoberfläche mit einer trockenen sauberen Fingerkuppe keine Spur mehr zurückbleibt

RT: Raumtemperatur (20 °C)

VE-Wasser: voll entsalztes Wasser

10 Film : i.O. bedeutet, daß mit dem unbewaffneten Auge keine Unregelmäßigkeit wie Stippen, Trübungen etc. erkennbar waren

-O-O-O-

Patentansprüche

1. Selbstvernetzende wäßrige Polyurethandispersionen enthaltend ein Vernetzungsmittel I ausgewählt aus Diaminen **I1** und Dihydraziden **I2** und Polyurethane mit Bausteinen abgeleitet von Polyisocyanaten **A**, Polyolen **B** mit einer zahlenmittleren molaren Masse M_n von mindestens 400 g/mol, Verbindungen **D**, die mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe aufweisen, niedermolekularen Polyolen **E**, die gegenüber Isocyanatgruppen keine weiteren reaktiven Gruppen tragen, Verbindungen **F**, die mindestens eine gegenüber Isocyanat reaktive Gruppe und mindestens eine Aldehyd- oder Keton-artige Carbonylgruppe enthalten, Verbindungen **G**, die gegenüber Isocyanaten monofunktionell sind oder aktiven Wasserstoff unterschiedlicher Reaktivität enthalten und von den Verbindungen **E** verschieden sind.

2. Selbstvernetzende wäßrige Polyurethandispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyurethane zusätzlich Bausteine enthalten abgeleitet von niedermolekularen Polyolen **C** mit M_n unter 400 g/mol.

3. Selbstvernetzende wäßrige Polyurethandispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyurethane zusätzlich Bausteine enthalten abgeleitet von Verbindungen **H**, die von **B**, **C**, **D**, **E**, **F** und **G** verschieden sind und mindestens zwei mit NCO-Gruppen reaktive Gruppen enthalten.

4. Selbstvernetzende wäßrige Polyurethandispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die in der Verbindung **F** eingebauten Carbonylgruppen im Polyurethan über eine Gruppe -X- an die Polymerkette gebunden, wobei die Gruppe -X- ausgewählt ist aus linearen oder verzweigten oder cyclischen Alkylengruppen oder Aralkylengruppen mit mindestens 2 Kohlenstoffatomen, und wobei die beiden Bindungsstellen nicht am selben C-Atom sind.

5. Selbstvernetzende wäßrige Polyurethandispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen **F** ausgewählt sind aus 1-(4-Hydroxyphenyl)-3-butanon, 3-Acetyl-1-propanol, 2-Acetyl-1-äthanol, 4-Acetyl-1-butanol, 2,2-Dimethyl-3-hydroxypropionaldehyd und Dihydro-5-hydroxymethyl-2(3H)-furanon.

6. Selbstvernetzende wäßrige Polyurethandispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Vernetzungsmittel Dihydrazide von aliphatischen Dicarbonsäuren eingesetzt werden.

7. Verfahren zur Herstellung von selbstvernetzenden wäßrigen Polyurethandispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß aus den Polyisocyanaten **A**, den Polyolen gemäß **B**, den Verbindungen **F** und gegebenenfalls den niedermolekularen Polyolen **C** sowie den Verbindungen **D** zunächst ein Polyurethan-Präpolymere hergestellt wird, das im Mittel mindestens 1,7 freie Isocyanatgruppen pro Molekül enthält, dieses Präpolymere dann mit den Verbindungen **E** und/oder **G** gegebenenfalls in Abmischung mit geringen Mengen an Verbindungen **H**, in einem nicht-wäßrigen System umgesetzt wird, wobei die Komponente **E** in einer solchen Menge eingesetzt wird, daß die Anzahl der Hydroxylgruppen in **E** größer ist als die Anzahl der Isocyanatgruppen in dem im ersten Schritt hergestellten Präpolymer, und das vollständig ausreagierte Polyurethanharz abschließend neutralisiert und ins wäßrige System überführt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß im ersten Schritt ein Polyurethan-Präpolymere mit einem Staudinger-Index von mindestens $11 \text{ cm}^3/\text{g}$ hergestellt wird.

9. Wäßrige selbstvernetzende Beschichtungsmittel enthaltend selbstvernetzende wäßrige Polyurethandispersionen gemäß Anspruch 1.

10. Wäßrige selbstvernetzende Beschichtungsmittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich Härter ausgewählt aus blockierten Isocyanaten und Aminoplastharzen enthalten.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

EP2004/005992

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/83 C08G18/28 C08G18/66 C09D175/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 844 261 A (BASF AG) 27 May 1998 (1998-05-27) claims 1,4,5; examples 1,1a -----	1-10
A	EP 0 649 865 A (HOECHST AG) 26 April 1995 (1995-04-26) cited in the application claims -----	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 August 2004

Date of mailing of the international search report

11/08/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl;
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

West, N

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

/EP2004/005992

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0844261	A	27-05-1998	DE	19647982 A1	28-05-1998
			CA	2219835 A1	21-05-1998
			EP	0844261 A1	27-05-1998
<hr/>					
EP 0649865	A	26-04-1995	DE	4336206 A1	27-04-1995
			AT	176678 T	15-02-1999
			AU	677427 B2	24-04-1997
			AU	7599994 A	11-05-1995
			BR	9404213 A	04-07-1995
			CA	2134043 A1	24-04-1995
			CZ	9402607 A3	17-05-1995
			DE	59407799 D1	25-03-1999
			DK	649865 T3	20-09-1999
			EP	0649865 A1	26-04-1995
			ES	2127329 T3	16-04-1999
			FI	944925 A	24-04-1995
			HU	70882 A2	28-11-1995
			JP	7233347 A	05-09-1995
			NO	944008 A	24-04-1995
			US	5571861 A	05-11-1996
			US	5623016 A	22-04-1997
<hr/>					

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
IPK 7	C08G18/83	C08G18/28 C08G18/66 C09D175/06
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
IPK 7 C08G C09D		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 844 261 A (BASF AG) 27. Mai 1998 (1998-05-27) Ansprüche 1,4,5; Beispiele 1,1a	1-10
A	EP 0 649 865 A (HOECHST AG) 26. April 1995 (1995-04-26) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche	1
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
2. August 2004		11/08/2004
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter West, N

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

ationales Aktenzeichen

/EP2004/005992

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0844261	A	27-05-1998	DE 19647982 A1	28-05-1998
			CA 2219835 A1	21-05-1998
			EP 0844261 A1	27-05-1998
EP 0649865	A	26-04-1995	DE 4336206 A1	27-04-1995
			AT 176678 T	15-02-1999
			AU 677427 B2	24-04-1997
			AU 7599994 A	11-05-1995
			BR 9404213 A	04-07-1995
			CA 2134043 A1	24-04-1995
			CZ 9402607 A3	17-05-1995
			DE 59407799 D1	25-03-1999
			DK 649865 T3	20-09-1999
			EP 0649865 A1	26-04-1995
			ES 2127329 T3	16-04-1999
			FI 944925 A	24-04-1995
			HU 70882 A2	28-11-1995
			JP 7233347 A	05-09-1995
			NO 944008 A	24-04-1995
			US 5571861 A	05-11-1996
			US 5623016 A	22-04-1997